

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145533

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 5/01
C08K 5/09
C08K 5/20
/(C08L101/00
C08L 63:00
C08L 23:00)

(21)Application number : 04-303728

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 13.11.1992

(72)Inventor : TAKAHASHI KATSUJI
MIZUNO TAKEHISA

(54) FLAME RETARDANT COMPOSITION AND FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flame retardant composition which can give a flame- retardant thermoplastic resin composition capable of giving a molding excellent in mold release by melt-mixing a halogenated epoxy resin flame retardant with a release agent except a long-chain aliphatic carboxylic acid.

CONSTITUTION: A flame retardant composition prepared by meltmixing a halogenated epoxy resin flame retardant with a release agent except a long- chain aliphatic carboxylic acid is provided. A flame-retardant thermoplastic resin composition which can give a molding excellent in mold release, free from distortion and capable of being massproduced without trouble can be obtained by mixing the above flame retardant composition with a thermoplastic resin. As the halogenated epoxy resin used, a halogenated bisphenol epoxy resin is particularly desirable because of its excellent heat resistance and light resistance. Examples of the release agent used include a long-chain aliphatic carboxylic acid amide, a mineral oil and a polyolefin wax.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145533

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Y	7242-4 J		
C 0 8 K 5/01	K A K	7242-4 J		
5/09	K A R	7242-4 J		
5/20	K B A	7242-4 J		
// (C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数10(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-303728	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成4年(1992)11月13日	(72)発明者	高橋 勝治 千葉県佐倉市染井野5-21-2
		(72)発明者	水野 武久 千葉県千葉市緑区有吉町715 ライブ・ア ート春の道4-103
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 難燃剤組成物および難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤(A)、例えばハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂難燃剤と、長鎖脂肪酸カルボン酸を除く離型剤(B)、例えばステアリン酸カルシウムやポリエチレンワックスとを熔融混合してなる難燃剤組成物、およびこの難燃剤組成物(I)と熱可塑性樹脂(II)、例えばスチレン系樹脂とを含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明の難燃剤組成物を配合した難燃性熱可塑性樹脂組成物は、成形品の金型からの離型性に優れているため、良好な外観を有する成形品が得られる。また、易離型性による成形時間の短縮ができることから、成形加工における生産性を向上できるので、特に電子・電気部品、自動車等の材料として有用である。

(2)

特開平6-145533

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）と、長鎖脂肪族カルボン酸を除く離型剤（B）とを熔融混合してなることを特徴とする難燃剤組成物。

【請求項2】 離型剤（B）が、長鎖脂肪族カルボン酸の金属塩、長鎖脂肪族カルボン酸アミド類、鉱油およびポリオレフィンワックスからなる群から選ばれる1種以上の離型剤である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 離型剤（B）が、ポリオレフィンワックスである請求項1記載の難燃組成物。

【請求項4】 ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）と、長鎖脂肪族カルボン酸を除く離型剤（B）とを熔融混合してなる難燃剤組成物（I）と、熱可塑性樹脂（II）とを含有することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 離型剤（B）が、長鎖脂肪族カルボン酸の金属塩、長鎖脂肪族カルボン酸アミド類、鉱油およびポリオレフィンワックスからなる群から選ばれる1種以上の離型剤である請求項4記載の組成物。

【請求項6】 離型剤（B）が、ポリオレフィンワックスである請求項4記載の組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂（II）が、スチレン系樹脂である請求項4、5または6記載の組成物。

【請求項8】 熱可塑性樹脂（II）が、ABS樹脂を1成分として含むポリマーアロイである請求項4、5または6記載の組成物。

【請求項9】 熱可塑性樹脂（II）が、ポリエステル系樹脂である請求項4、5または6記載の組成物。

【請求項10】 更に、難燃助剤（III）を含有する請求項4～9のいずれか1つに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、成形品の金型からの離型性に優れる難燃剤組成物および難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より熱可塑性樹脂の難燃化について、例えば、特開昭50-27843号公報には低揮発性、ノンブリード性、耐熱性等に優れたハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂からなる難燃剤と、さらに必要に応じて三酸化アンチモン等の難燃助剤を添加配合する技術が、また、特開昭62-4737号公報にはハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基をトリプロモフェノール等のハロゲン化フェノール系化合物で封鎖変性した化合物を難燃剤として使用する技術が夫々開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら従来の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、配合された難燃剤が成形機や金型の金属部分に対し高い密着性を有する為、成形

品の金型からの離型性の低下やこれによる変形などの外観不良発生を招き、成形品の量産化を不可能にするという課題を有していた。

【0004】これらの課題は、変形等の外観不良の少ない成形品が要求される熱可塑性樹脂に於いて、特に深刻なものであった。一般的に、難燃性熱可塑性樹脂組成物の金型離型性を改善する手段としては、離型剤としてエチレンビスステアリン酸アミド等の長鎖脂肪族カルボン酸アミドを使用することが知られている。通常、離型剤はスチレン系樹脂および難燃剤と一緒にドライブレンドした後、押出機等で熔融混合することにより使用される。

【0005】しかし、難燃剤としてハロゲン化エポキシ樹脂を用いた場合には、通常知られている上記方法により離型剤を用いた場合、金型からの離型性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物を得ることは困難であった。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、成形機や金型の金属部分に対する密着性が低く、金型からの離型性に優れ、成形品の変形がなく量産化に問題のない難燃剤組成物および難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ハロゲン化エポキシ樹脂もしくは該ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部ないし全部がハロゲン化フェノール系化合物で封鎖された構造を有する化合物等からなるハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤と長鎖脂肪族カルボン酸とを予め熔融混合した混合物が離型性に優れ、また、それを熱可塑性樹脂に配合すると、金型からの離型性に優れる難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、特願平3-129421号として特許出願したが、上記長鎖脂肪族カルボン酸の代わりにその他の離型剤、例えば長鎖脂肪族カルボン酸の金属塩、長鎖脂肪族カルボン酸アミド類、鉱油、ポリオレフィンワックス等を用いても離型性に優れる難燃剤組成物が得られ、また、それを熱可塑性樹脂に配合すると、金型からの離型性に優れる難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）と、長鎖脂肪族カルボン酸を除く離型剤（B）とを熔融混合してなることを特徴とする難燃剤組成物、およびハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）と、長鎖脂肪族カルボン酸を除く離型剤（B）とを熔融混合してなる難燃剤組成物（I）と、熱可塑性樹脂（II）とを含有することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】以下、本発明を詳しく説明する。本発明で使用するハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）としては、特に限定はなく、ハロゲン化エポキシ樹脂や、ハロ

10

20

30

40

50

(3)

特開平6-145533

3

4

ゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部がエポキシ基と反応し得る官能基を有する化合物で封鎖された構造を有する化合物、例えばジブロモフェノール、ジブロモクレゾール、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、ジクロロフェノール、ジクロロクレゾール、トリクロロフェノール、ペンタクロロフェノール等のフェノール類、ステアリン酸、ジブロモ安息香酸等のカルボン酸類、トリブロモアニリン等のアミン類、ジフェニルホスフェート等のリン酸エステル類などで、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部を封鎖した構造を有する化合物等が挙げられる。なかでも、ハロゲン化エポキシ樹脂のエポキシ基の一部乃至全部がハロゲン化フェノール系化合物で封鎖された構造を有する化合物が、ハロゲンの含有率が高く、難燃性に優れる点で好ましく、特にトリブロモフェノールが良い。

【0010】ハロゲン化エポキシ樹脂としては、例えばハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化レゾルシ

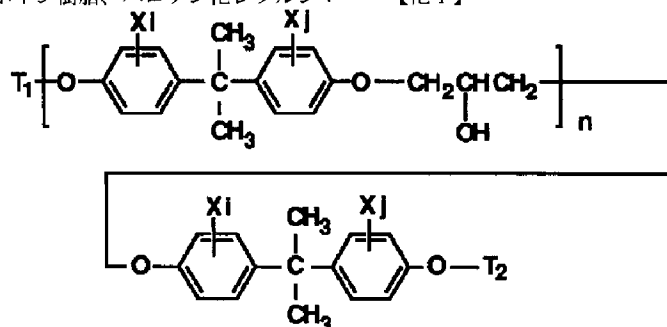
*ン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ヒドロキノン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ハロゲン化レゾルシンノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられ、なかでもハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂が耐熱性および耐光性に優れる点で好ましい。

【0011】ここで用いているハロゲン化ビスフェノールの具体例としては、ジブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ジクロロビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジブロモビスフェノールF、テトラブロモビスフェノールF、ジクロロビスフェノールF、テトラクロロビスフェノールF、ジブロモビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールS、ジクロロビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールS等が挙げられる。

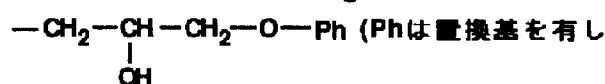
【0012】上記ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂のなかでも下記一般式

【0013】

【化1】



【式中、 T_1, T_2 は $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ 又は



てもよいハロゲン化フェニル基を表わす)、 X はハロゲン原子、 i, j は1~4の整数、 n は平均重合度を表わす。]

で示されるハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、その平均重合度は通常0~100、好ましくは0~30程度であり、特にテトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂およびそのエポキシ基の一部乃至全部をトリブロモフェノール等で封鎖したものが好ましい。

【0014】本発明で使用する離型剤(B)としては、長鎖脂肪族カルボン酸を除く離型剤であればよく、例えば長鎖脂肪族カルボン酸の金属塩、長鎖脂肪族カルボン

酸アミド類、鉱油、ポリオレフィンワックス等が挙げられる。

【0015】上記長鎖脂肪族カルボン酸の金属塩としては、例えばヘプタン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エイコサン酸、ベヘニン酸、メリシン酸、モンタン酸等の長鎖脂肪族カルボン酸の亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等を挙げることができる。

(4)

特開平6-145533

5

【0016】その具体例としては、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム等があり、なかでもステアリン酸カルシウムが価格が安く、効果に優れる点で好ましい。

【0017】また、長鎖脂肪族カルボン酸アミド類としては、例えばヘプタン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エイコサン酸、ベヘニン酸、メリシン酸、モンタン酸等の長鎖脂肪族カルボン酸のエチレンジアミンビスアミド、プロピレンジアミンビスアミド、ブチレンジアミンビスアミド、アミレンジアミンビスアミド、ヘキサメチレンジアミンビスアミド等を挙げることができる。

【0018】その具体例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、プロピレンビスステアリン酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド等があり、なかでもエチレンビスステアリン酸アミドが価格が安く、効果に優れる点で好ましい。

【0019】鉱油は、常温で液状の炭化水素（1分子中の炭素原子数15～20位）の混合物があり、例えばパラフィン基原油から得られるn-パラフィン性の直鎖系炭化水素、ナフテン基原油から得られるシクロパラフィンおよびシクロオレフィン性のナフテン系炭化水素、パラフィン基原油およびナフテン基原油の混合油から得られる直鎖系とナフテン系の混合炭化水素を挙げることができる。

【0020】ポリオレフィンワックスとしては、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等を挙げる事ができる。本発明の難燃剤組成物（I）は、上述したハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）と離型剤（B）とを熔融混合して得られるものである。

【0021】尚、本発明でいう熔融混合とは、以下に述べるように単なるハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）と離型剤（B）の熔融混合だけではなく、離型剤（B）の存在下でハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）を合成する場合、若しくはハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）の合成反応途中に離型剤（B）を反応系に加える場合も含むものである。

【0022】次に、本発明の難燃剤組成物（I）の製造方法を、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）としてハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を、またエポキシ基と反応し得る官能基を有する化合物としてハロゲン化フェノールをそれぞれ用いた場合を例に挙げて具体的に説明する。

【0023】即ち、①ハロゲン化ビスフェノールとエピクロロヒドリンとの縮合反応若しくは該縮合反応によ

6

り、ハロゲン化ビスフェノールとを触媒の存在下、100～230℃に加熱反応させることによりハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を得、次に離型剤

（B）を加え、100～230℃に加熱熔融混合させる方法、②ハロゲン化ビスフェノールとエピクロロヒドリンとの縮合反応によりハロゲン化ビスフェノールのジグリシジルエーテルを得、該グリシジルエーテルにハロゲン化ビスフェノールおよび／またはハロゲン化フェノールを触媒の存在下、100～230℃に加熱反応させた後、離型剤（B）を加え、100～230℃に加熱熔融混合させる方法、③ハロゲン化ビスフェノールのジグリシジルエーテルとハロゲン化ビスフェノールとを、離型剤（B）および触媒の存在下、100～230℃に加熱反応させるか、ハロゲン化ビスフェノールのジグリシジルエーテルとハロゲン化ビスフェノールとを100～230℃に加熱反応し、その反応途中に離型剤（B）を添加する方法、④ハロゲン化ビスフェノールのジグリシジルエーテルとハロゲン化ビスフェノールおよび／またはハロゲン化フェノールとを、離型剤（B）および触媒の存在下、100～230℃に加熱反応させるか、ハロゲン化ビスフェノールのジグリシジルエーテルとハロゲン化ビスフェノールおよび／またはハロゲン化フェノールとを100～230℃に加熱反応させ、その反応途中に離型剤（B）を添加する方法等を挙げることができる。尚、これらの方法において、ハロゲン化フェノールによるエポキシ基の封鎖の割合は特に限定されないが、50%以上、なかでも80%以上が好ましい。

【0024】本発明の難燃剤組成物（I）は、上記①～④の何れの方法によっても製造できるが、なかでも副生成物およびゲル化物の発生を少なくできる点から①および②の方法が好ましい。

【0025】ここで使用される触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ジメチルベンジルアミン等の第三級アミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、エチルトリフェニルホスホニウムイオライド等のホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類などを使用することができる。

【0026】本発明に使用される離型剤（B）のハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（A）に対する混合量は、任意の割合で混合しても良いが、特に1～10重量%となる範囲が離型効果と難燃効果に優れる点で好ましい。

【0027】本発明で使用する熱可塑性樹脂（II）としては、特に限定されず、例えば、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ゴム変性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体（AAS樹脂）、アクリロニトリル-エチレンブ

50

(5)

特開平6-145533

7

ロビレンゴムースチレン共重合体(AES樹脂)等のスチレン系樹脂、ABS樹脂とポリカーボネート(PC)系樹脂のアロイ、ABS樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、ABS樹脂とポリアミド系樹脂のアロイ、ポリフェニレンオキサイド(PPO)系樹脂とポリスチレンのアロイ等のスチレン系樹脂を1成分として含むポリマーアロイ、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリヘキサメチレンナフタレンジカルボキシレート等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン系樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、ポリカーボネート系樹脂とポリアミド系樹脂のアロイなどが挙げられるが、難燃剤組成物(I)との相溶性に優れ、一層耐衝撃性向上効果が顕著となる点からスチレン系樹脂、なかでもHIPS樹脂、ABS樹脂、ポリエステル系樹脂およびABS樹脂を1成分として含むポリマーアロイが好ましい。

【0028】これら熱可塑性樹脂(II)に対する本発明の難燃剤組成物(I)の配合量は、特に制限されるものではないが、熱可塑性樹脂(II)100重量部に対して通常1~50重量部で、なかでも難燃効果と離型効果が高い点で5~30重量部が好ましい。

【0029】上記各成分を配合する方法としては、例えばヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等の混合機で予備混合した後、押出機、ニーダー、熱ロール、バンバリーミキサー等で溶融混練をする方法がある。

【0030】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、さらに難燃化効果を高めるために難燃助剤(III)を加えることが好ましい。難燃助剤(III)としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン系化合物、酸化スズ、水酸化スズ等のスズ系化合物、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム等のモリブデン系化合物、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等のジルコニウム系化合物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム等のホウ素系化合物、シリコンオイル、シランカップリング剤、高分子量シリコン等のケイ素系化合物、塩素化ポリエチレン等が挙げられる。

【0031】これら難燃助剤(III)の配合量は、熱可塑性樹脂(II)100重量部に対して通常0.2~2.5重量部であり、なかでも難燃性と耐衝撃性等の物性低下が少ない点で1~1.5重量部が好ましい。

【0032】尚、熱可塑性樹脂(II)と本発明の難燃剤組成物(I)とを配合した難燃性熱可塑性樹脂組成物には、さらに必要に応じて他の塩素系難燃剤、臭素系難燃剤、リン系難燃剤を、更に必要に応じて紫外線吸収剤、

8

光安定剤、離型剤、滑剤、着色剤、可塑剤、充填剤、発泡剤、熱安定剤、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維等の補強材などを配合することができる。

【0033】また、本発明の難燃剤組成物は、上記熱可塑性樹脂のみならず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂にも適用できるものである。

【0034】

【実施例】次に参考例、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの範囲が限定されるものではない。尚、例中の部および%はいずれも重量基準である。

【0035】参考例1

テトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル〔大日本インキ化学工業(株)製EPICLON152、エポキシ当量360g/eq、臭素含有率48%〕720.0gとテトラブロモビスフェノールA(以下、TBAと略す)150.0gと2,4,6-トリプロモフェノール(以下、TBPと略す)450.0gとを、温度計、攪拌機の付いた1リットルセパラブルフラスコに入れ、内部を窒素ガスで置換した後、内容物を加熱溶解し、100℃で水酸化ナトリウムの10%水溶液1.3gを加えた後、150~180℃で12時間反応させた。反応後、反応生成物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色のハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤の粉末を得た。

【0036】この難燃剤は、エポキシ基含有量0.05×10⁻³eq/g、軟化点116℃、臭素含有率57%、平均重合度1のものであった。これを難燃剤(A-1)とする。

【0037】参考例2

TBAの使用量を223.2g、水酸化ナトリウムの10%水溶液の使用量を0.3gにそれぞれ変更し、TBPの使用を省略した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤の粉末を得た。

【0038】この難燃剤は、エポキシ基含有量1.22×10⁻³eq/g、軟化点116℃、臭素含有率51%、平均重合度1.6のものであった。これを難燃剤(A-1)とする。

【0039】参考例3

TBAの使用量を506.0g、水酸化ナトリウムの10%水溶液の使用量を0.6gにそれぞれ変更すると共に、TBPの使用を省略し、更に水酸化ナトリウム水溶液を加えた後の温度設定を150~230℃に変更した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤の粉末を得た。

【0040】この難燃剤は、エポキシ基含有量0.11×10⁻³eq/g、軟化点205℃、臭素含有率52%、平均重合度30のものであった。これを難燃剤(A-3)とする。

50

(6)

特開平6-145533

9

10

【0041】参考例4

TBPの使用量を419.0gに変更し、更にステアリン酸カルシウム26.0gを使用した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0042】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率2.0%、エポキシ基含有量 $0.11 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 、軟化点118℃、臭素含有率56%のものであった。この難燃剤組成物を難燃剤（I-1）とする。

【0043】参考例5

TBPの使用量を374.0gに変更し、更にステアリン酸カルシウムを66.0gを使用した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0044】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率5.0%、エポキシ基含有量 $0.24 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 、軟化点103℃、臭素含有率54%のものであった。この難燃剤組成物を難燃剤（I-2）とする。

【0045】参考例6

TBPの使用量を368.0gに変更し、更にエチレンビスステアリン酸アミドを65.5gを使用した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）とエチレンビスステアリン酸アミドとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0046】この難燃剤組成物は、エチレンビスステアリン酸アミド含有率5.0%、エポキシ基含有量 $0.22 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 、軟化点104℃、臭素含有率54%のものであった。この難燃剤組成物を難燃剤（I-3）とする。

【0047】参考例7

TBPの使用量を329.0gに変更し、更にポリエチレンワックスを63.0gを使用した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）とポリエチレンワックスとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0048】この難燃剤組成物は、ポリエチレンワックス含有率5.0%、エポキシ基含有量 $0.28 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 、軟化点100℃、臭素含有率53%のものであった。この難燃剤組成物を難燃剤（I-4）とする。

【0049】参考例8

TBPの使用量を374.0gに変更し、更に鉱油を66.0gを使用した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）と鉱油とからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0050】この難燃剤組成物は、鉱油含有率5.0

%、エポキシ基含有量 $0.20 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 、軟化点99℃、臭素含有率54%のものであった。この難燃剤組成物を難燃剤（I-5）とする。

【0051】参考例9

TBAの使用量を223.2g、水酸化ナトリウムの10%水溶液の使用量を0.3gにそれぞれ変更すると共に、更にステアリン酸カルシウムを49.6gを使用し、かつTBPの使用を省略した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1.6）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0052】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率5.0%、エポキシ基含有量 $1.11 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 、軟化点104℃、臭素含有率48%のものであった。この難燃剤組成物を難燃剤（I-6）とする。

【0053】参考例10

TBAの使用量を506.0g、水酸化ナトリウムの10%水溶液の使用量を0.6gにそれぞれ変更し、更にステアリン酸カルシウムを25.0gを使用すると共に、TBPの使用を省略し、かつ水酸化ナトリウム水溶液を加えた後の温度設定を150～230℃に変更した以外は参考例1と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度30）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0054】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率2.0%、エポキシ基含有量 $0.11 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ 、軟化点200℃、臭素含有率51%のものであった。この難燃剤組成物を難燃剤（I-7）とする。

【0055】参考例11

難燃剤（A-1）1320.0gにステアリン酸カルシウム27.0gを加えて、150℃で1時間溶融混合を行った。混合後、内容物をステンレスパンに流出し、冷却後、粉碎し、淡黄色のハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0056】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率2.0%、軟化点112℃、臭素含有率56%のものであり、これを難燃剤（I-1）とする。

参考例12

ステアリン酸カルシウムの使用量を69.5gに変更した以外は参考例11と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0057】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率5.0%、軟化点102℃、臭素含有率54%のものであり、これを難燃剤（I-2）とする。

参考例13

ステアリン酸カルシウム27.0gの代わりにステアリ

50

(7)

11

ン酸ビスエチレアミド69.5gを使用した以外は参考例11と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1）とステアリン酸ビスエチレアミドとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0058】この難燃剤組成物は、ステアリン酸ビスエチレアミド含有率5.0%、軟化点101℃、臭素含有率54%のものであり、これを難燃剤(i-3)とする。

参考例14

難燃剤(A-1)1320.0gとステアリン酸カルシウム27.0gの代わりに、難燃剤(A-2)943.2gとステアリン酸カルシウム49.7gを使用した以外は参考例11と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度1.6）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0059】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率5.0%、軟化点104℃、臭素含有率48%のものであり、これを難燃剤(i-4)とする。

参考例15

難燃剤(A-1)1320.0gとステアリン酸カルシウム27.0gの代わりに、難燃剤(A-3)1226.0gとステアリン酸カルシウム25.0gを使用した以外は参考例11と同様にして、ハロゲン化エポキシ樹脂系難燃剤（平均重合度30）とステアリン酸カルシウムとからなる難燃剤組成物の粉末を得た。

【0060】この難燃剤組成物は、ステアリン酸カルシウム含有率2.0%、軟化点201℃、臭素含有率51%のものであり、これを難燃剤(i-5)とする。

実施例1～18および比較例1～9

各成分を表1～表5に示す組成で配合し、タンブラーミキサーで予備混合した後、30mmφ二軸押出機によりペレット化した。次いで、以下の様に離型性試験を行った。結果を表1～表5に示す。

【0061】離型性試験：内部に圧力センサー(Dynisco製のFT444DH-22M)を埋め込んだ箱

特開平6-145533

12

型(縦×横×高さ=89×138×37mm、厚さ=2.3mm)の金型を取り付けた8オンスの射出成形機に、よく乾燥したペレットをポッパから投入して、230℃で射出成形を行い、成形品を金型内で冷却の後、型開きをし、成形機の突き出し棒が前進してエジェクタープレートを押出す時の圧力を圧力センサーにより検知して、この時の圧力センサーの圧力値(kg/cm^2)により以下の基準に従って離型性を評価した。

【0062】◎： $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下

○： $51\sim100\text{kg}/\text{cm}^2$

□： $101\sim150\text{kg}/\text{cm}^2$

△： $151\sim300\text{kg}/\text{cm}^2$

×： $301\sim500\text{kg}/\text{cm}^2$

××： $501\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上

【0063】尚、押出機および射出成形機のシリンダー設定温度は、HIPSの場合とABS樹脂の場合は220～230℃、ABS樹脂とポリカーボネートのポリマーアロイの場合とPBT樹脂の場合は240～250℃で行った。

【0064】表中、「HIPS」は大日本インキ化学工業(株)製ゴム変性スチレン樹脂“GH-9650”を、「ABS」は日本合成ゴム(株)製ABS樹脂“JSRABS15”を、「ABS/PC」は日本合成ゴム(株)製ABS樹脂とポリカーボネート樹脂のポリマーアロイ“JSRエクセロイCB40”を、「PBT」はGEP(株)製PBT樹脂“パロックス310”を、「三酸化アンチモン」は日本精鉱社製“ATOXF”を示す。

【0065】比較例10～11

各成分を表5に示す組成で配合し、タンブラーミキサーで混合した後、30mmφ二軸押出機によりペレット化した。次いで実施例1と同様にして離型性試験を行った。結果を表5に示す。

【0066】

【表1】

(8)

特開平6-145533

13

14

表1

項 目	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
HIPS (部)	—	—	—	100	—	—
ABS (部)	100	100	100	—	—	—
ABS/PC (部)	—	—	—	—	100	—
PBT (部)	—	—	—	—	—	100
難燃剤 (I-1) (部)	20	—	—	—	—	—
難燃剤 (I-2) (部)	—	10	20	20	20	18
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	○	○	◎	◎	◎	◎

【0067】

* * 【表2】
表2

項 目	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
ABS (部)	100	100	100	100	100	100
ABS/PC (部)	20	—	—	—	—	—
PBT (部)	—	20	—	—	—	—
難燃剤 (I-3) (部)	—	—	20	—	—	—
難燃剤 (I-4) (部)	—	—	—	27	—	—
難燃剤 (I-5) (部)	—	—	—	—	24	—
難燃剤 (I-1) (部)	—	—	—	—	—	20
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	◎	◎	◎	◎	◎	□

【0068】

【表3】

(9)

特開平6-145533

15

16

表3

項 目	実 施 例					
	13	14	15	16	17	18
ABS (部)	100	-	-	100	100	100
ABS/PC (部)	-	100	-	-	-	-
PBT (部)	-	-	100	-	-	-
難燃剤(1-2)(部)	20	20	18	-	-	-
難燃剤(1-3)(部)	-	-	-	20	-	-
難燃剤(1-4)(部)	-	-	-	-	27	-
難燃剤(1-5)(部)	-	-	-	-	-	24
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	◎	◎	◎	◎	◎	□

【0069】

* * 【表4】
表4

項 目	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
HIPS (部)	-	-	100	-	-	-
ABS (部)	100	100	-	-	-	100
ABS/PC (部)	-	-	-	100	-	-
PBT (部)	-	-	-	-	100	-
難燃剤(A-1)(部)	10	20	20	20	18	-
難燃剤(A-2)(部)	-	-	-	-	-	24
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	×	×	×	×	×	×

【0070】

【表5】

(10)

特開平6-145533

17

18

表5

項 目	比 較 例				
	7	8	9	10	11
ABS (部)	100	—	—	100	100
ABS/PC (部)	—	100	—	—	—
PBT (部)	—	—	100	—	—
難燃剤 (A-3) (部)	24	24	24	24	24
ステアリン酸カルシウム(部)	—	—	—	1	—
ポリビニルステアリン酸アミド (部)	—	—	—	—	1
三酸化アンチモン (部)	7	7	7	7	7
離 型 性	××	××	××	×	×

【0071】

【発明の効果】本発明の難燃剤組成物を配合した難燃性熱可塑性樹脂組成物は、成形品の金型からの離型性に優れているため、良好な外観を有する成形品が得られる。*

* また、易離型性による成形時間の短縮ができることから、成形加工における生産性を向上できるので、特に電子・電気部品、自動車等の材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

C08L 63:00

23:00)

識別記号

庁内整理番号

8830-4J

7107-4J

F I

技術表示箇所

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A flame retardant composition which carries out melting mixing of halogenation epoxy resin system fire retardant (A) and the release agent (B) except long chain aliphatic carboxylic acid, and is characterized by things.

[Claim 2]The constituent according to claim 1 which are one or more sorts of release agents chosen from a group which a release agent (B) becomes from metal salt, the long chain aliphatic-carboxylic-acid amide, mineral oil, and a polyolefine wax of long chain aliphatic carboxylic acid.

[Claim 3]The fire-resistant constituent according to claim 1 whose release agent (B) is a polyolefine wax.

[Claim 4]A fire-resistant thermoplastic resin composition containing flame retardant composition (I) which carries out melting mixing of halogenation epoxy resin system fire retardant (A) and the release agent (B) except long chain aliphatic carboxylic acid, and thermoplastics (II).

[Claim 5]The constituent according to claim 4 which are one or more sorts of release agents chosen from a group which a release agent (B) becomes from metal salt, the long chain aliphatic-carboxylic-acid amide, mineral oil, and a polyolefine wax of long chain aliphatic carboxylic acid.

[Claim 6]The constituent according to claim 4 whose release agent (B) is a polyolefine wax.

[Claim 7]The constituent according to claim 4, 5, or 6 whose thermoplastics (II) is styrene resin.

[Claim 8]The constituent according to claim 4, 5, or 6 which is a polymer alloy in which thermoplastics (II) contains ABS plastics as one ingredient.

[Claim 9]The constituent according to claim 4, 5, or 6 whose thermoplastics (II) is polyester system resin.

[Claim 10]A constituent of any one statement of claim 4-9 containing fire-resistant auxiliary agent (III).

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the flame retardant composition and the fire-resistant thermoplastic resin composition which are excellent in the mold-release characteristic from the metallic mold of mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art]The fire retardant which becomes JP,50-27843,A from the halogenated-bisphenol-A type epoxy resin excellent in low volatility, non-bleed nature, heat resistance, etc. about flameproofing of thermoplastics conventionally, for example, Furthermore, the art which carries out addition combination fire-resistant auxiliary agents, such as antimonous oxide, if needed, The art which uses the compound which carried out blockade denaturation of the epoxy group of a halogenated-bisphenol-A type epoxy resin with halogenated-phenols system compounds, such as tribromophenol, for JP,62-4737,A as fire retardant is indicated, respectively.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since the blended fire retardant had high adhesion to a making machine metallurgy type metal part, the fire-resistant thermoplastic resin composition of these former caused appearance defect generating of the fall of the mold-release characteristic from the metallic mold of mold goods, modification by this, etc., and it had the technical problem that fertilization of mold goods was made impossible.

[0004]In the thermoplastics in which mold goods with few appearance defects, such as modification, are demanded, these technical problems were especially serious. Generally, as a means to improve the mold releasability of a fire-resistant thermoplastic resin composition, using long chain aliphatic-carboxylic-acid amide, such as ethylene screw octadecanamide, as a release agent is known. Usually, a release agent is used by carrying out melting mixing with an extrusion machine etc., after carrying out a dry blend together with styrene resin and fire retardant.

[0005]However, when a release agent was used with the described method usually known when a halogenation epoxy resin is used as fire retardant, it was difficult to obtain the fire-resistant thermoplastic resin composition excellent in the mold-release characteristic from a metallic mold.

[0006]There is the issue which this invention tends to solve in providing the flame retardant composition and the fire-resistant thermoplastic resin composition which whose adhesion over a making machine metallurgy type metal part is low, are excellent in the mold-release characteristic from a metallic mold, do not have modification of mold goods, and do not have a problem in fertilization.

[0007]

[Means for Solving the Problem]A result of having repeated research wholeheartedly this invention persons solving an aforementioned problem, Halogenation epoxy resin system fire retardant and long chain aliphatic carboxylic acid which consist of a compound etc. which have the structure where a part thru/or all of an epoxy group of a halogenation epoxy resin or this halogenation epoxy resin was blocked by halogenated-phenols system compound. When a

mixture which carried out melting mixing beforehand was excellent in a mold-release characteristic and blended it with thermoplastics, found out that a fire-resistant thermoplastic resin composition which is excellent in a mold-release characteristic from a metallic mold was obtained, and carried out patent application as Japanese Patent Application No. No. 129421 [three to], but. Instead of the above-mentioned long chain aliphatic carboxylic acid, other release agents, for example, metal salt of long chain aliphatic carboxylic acid, Even if it used long chain aliphatic-carboxylic-acid amide, mineral oil, a polyolefine wax, etc., when a flame retardant composition which is excellent in a mold-release characteristic was obtained and it was blended with thermoplastics, it finds out that a fire-resistant thermoplastic resin composition which is excellent in a mold-release characteristic from a metallic mold is obtained, and came to complete this invention.

[0008]Namely, a flame retardant composition which this invention carries out melting mixing of halogenation epoxy resin system fire retardant (A) and the release agent (B) except long chain aliphatic carboxylic acid, and is characterized by things and halogenation epoxy resin system fire retardant (A), A fire-resistant thermoplastic resin composition containing flame retardant composition (I) which carries out melting mixing of the release agent (B) except long chain aliphatic carboxylic acid, and thermoplastics (II) is provided.

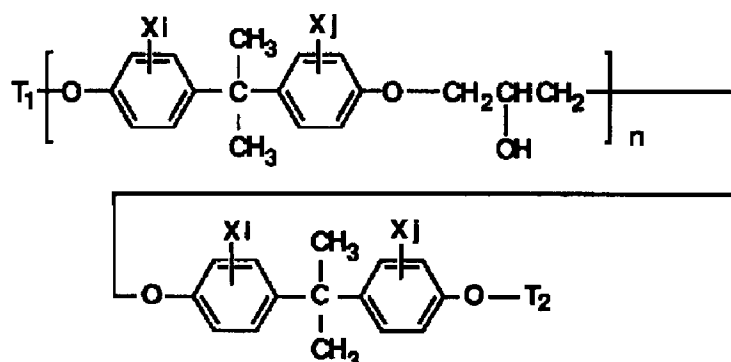
[0009]Hereafter, this invention is explained in detail. As halogenation epoxy resin system fire retardant (A) used by this invention, A compound which has the structure blocked with a compound which has a functional group to which there is no limitation in particular and a part thru/or all of an epoxy group of a halogenation epoxy resin and a halogenation epoxy resin can react to an epoxy group, For example, dibromophenol, dibromo cresol, tribromophenol, Pentabromophenol, dichlorophenol, dichloro cresol, By phosphoric ester, such as amines, such as carboxylic acid, such as phenols, such as trichlorophenol and pentachlorophenol, stearic acid, and dibromobenzoic acid, and tribromoaniline, and diphenyl phosphate. A compound etc. which have the structure which blocked a part thru/or all of an epoxy group of a halogenation epoxy resin are mentioned. Especially, a compound which has the structure where a part thru/or all of an epoxy group of a halogenation epoxy resin was blocked by halogenated-phenols system compound has high content of halogen, and is preferred at a point of excelling in fire retardancy, and especially tribromophenol is good.

[0010]As a halogenation epoxy resin, for example A halogenated bisphenol type epoxy resin, Halogenated-phenols novolak type epoxy resin, halogenation cresol novolak type epoxy resin, A halogenation resorcinol type epoxy resin, a halogenation hydroquinone type epoxy resin, It is desirable at a point that halogenated bisphenol novolak type epoxy resin, a halogenation methyl resorcinol type epoxy resin, halogenation resorcinol novolak type epoxy resin, etc. are mentioned, and a halogenated bisphenol type epoxy resin is especially excellent in heat resistance and lightfastness.

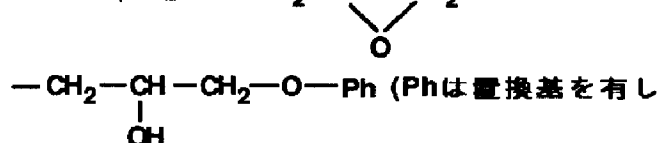
[0011]As an example of halogenated bisphenol used here, The dibromobis phenol A, tetrabromobisphenol A, the dichlorobis phenol A. Tetrachlorobisphenol A, the dibromobis phenol F, the tetrabromo bisphenol F. The dichlorobis phenol F, the tetrachlorobisphenol F, the dibromobis phenol S, the tetrabromo bisphenol S, the dichlorobis phenol S, the tetrachlorobisphenol S, etc. are mentioned.

[0012]It is a following general formula also in the above-mentioned halogenated bisphenol type epoxy resin. [0013]

[Formula 1]



[式中、 T_1, T_2 は $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ 又は



てもよいハロゲン化フェニル基を表わす)、 X
はハロゲン原子、 $1, 1$ は1~4の整数、 n は平均
重合度を表わす。]

The halogenated-bisphenol-A type epoxy resin come out of and shown is preferred, The average degree of polymerization usually has 0-100, and the preferred thing that is zero to about 30 preferably and blocked a part thru/or all of a tetrabromobisphenol A type epoxy resin and its epoxy group by tribromophenol etc. especially.

[0014]As a release agent (B) used by this invention, what is necessary is just a release agent except long chain aliphatic carboxylic acid, and metal salt of long chain aliphatic carboxylic acid, long chain aliphatic-carboxylic-acid amide, mineral oil, a polyolefine wax, etc. are mentioned.

[0015]As metal salt of the above-mentioned long chain aliphatic carboxylic acid, For example, heptanoic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, isomyristic acid, The zinc salt of long chain aliphatic carboxylic acid, such as pulmitic acid, isopulmitic acid, stearic acid, isostearic acid, oleic acid, eicosanoic acid, behenic acid, melissic acid, and montanic acid, calcium salt, magnesium salt, etc. can be mentioned.

[0016]As the example, there are oleic acid calcium, zinc laurate, zinc stearate, calcium stearate, potassium stearate, magnesium stearate, barium stearate, etc., and price of calcium stearate is especially cheap and it is desirable at a point of excelling in an effect.

[0017]As long chain aliphatic-carboxylic-acid amide, For example, heptanoic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, isomyristic acid, Pulmitic acid, isopulmitic acid, stearic acid, isostearic acid, Ethylenediamine bisamide of long chain aliphatic carboxylic acid, such as oleic acid, eicosanoic acid, behenic acid, melissic acid, and montanic acid, Propylenediamine bisamide, butylenediamine bisamide, amylenediamine bisamide, hexamethylenediamine bisamide, etc. can be mentioned.

[0018]As the example, ethylene screw oleic amide, ethylene screw lauric acid amide, There are ethylene screw oleic amide, propylene screw octadecanamide, butylene screw octadecanamide, etc., and it is desirable at a point of ethylene screw octadecanamide having a cheap price and excelling in an effect especially.

[0019]Mineral oil has a mixture of liquefied hydrocarbon (number of carbon atoms 15-20 place of one molecule) at ordinary temperature, For example, straight chain system hydrocarbon of n-paraffin nature obtained from paraffin base crude oil, Mixed hydrocarbon of a straight chain system obtained from cycloparaffin and naphthene system hydrocarbon of cycloolefin nature, paraffin base crude oil, and a mixed oil of naphthene base crude oil which are obtained from

naphthene base crude oil, and a naphthene system can be mentioned.

[0020]As a polyolefine wax, polyethylene wax, polypropylene wax, etc. can be mentioned, for example. Flame retardant composition (I) of this invention is obtained by carrying out melting mixing of halogenation epoxy resin system fire retardant (A) and a release agent (B) which were mentioned above.

[0021]So that it may be described as melting mixing as used in the field of this invention below not only in melting mixing of mere halogenation epoxy resin system fire retardant (A) and a release agent (B), It contains, when compounding halogenation epoxy resin system fire retardant (A) under existence of a release agent (B), or also when adding a release agent (B) in the middle of a synthetic reaction of halogenation epoxy resin system fire retardant (A) at the system of reaction.

[0022]Next, a manufacturing method of flame retardant composition (I) of this invention as halogenation epoxy resin system fire retardant (A) a halogenated bisphenol type epoxy resin, A case where halogenated phenols are used as a compound which has a functional group which can react to an epoxy group, respectively is mentioned as an example, and it explains concretely.

[0023]Diglycidyl ether of halogenated bisphenol and halogenated bisphenol which were obtained by a condensation reaction or this condensation reaction of ** halogenated bisphenol and epichlorohydrin Namely, under existence of a catalyst, A halogenated bisphenol type epoxy resin is obtained by carrying out a pyrogenetic reaction to 100–230 **, Next, a method which adds a release agent (B) and 100–230 ** is made to carry out heat melting mixing, ** Obtain diglycidyl ether of halogenated bisphenol by a condensation reaction of halogenated bisphenol and epichlorohydrin, Halogenated bisphenol and/or halogenated phenols to this glycidyl ether Under existence of a catalyst, A method which adds a release agent (B) and 100–230 ** is made to carry out heat melting mixing after carrying out a pyrogenetic reaction to 100–230 **, ** Diglycidyl ether of halogenated bisphenol, and halogenated bisphenol, How to carry out a pyrogenetic reaction to 100–230 **, or carry out the pyrogenetic reaction of diglycidyl ether of halogenated bisphenol, and the halogenated bisphenol to 100–230 ** under existence of a release agent (B) and a catalyst, and add a release agent (B) in the middle of the reaction, ** Diglycidyl ether, halogenated bisphenol, and/or halogenated phenols of halogenated bisphenol, . [whether a pyrogenetic reaction is carried out to 100–230 ** under existence of a release agent (B) and a catalyst, and] The pyrogenetic reaction of diglycidyl ether, halogenated bisphenol, and/or halogenated phenols of halogenated bisphenol can be carried out to 100–230 **, and a method of adding a release agent (B) in the middle of the reaction, etc. can be mentioned. In these methods, although a rate in particular of a blockade of an epoxy group by halogenated phenols is not limited, not less than 80% is especially preferred not less than 50%.

[0024]Although flame retardant composition (I) of this invention can be manufactured by any method of the above-mentioned ** – **, a point to its method of ** and ** that generating of a by-product and a gelling thing can be lessened especially is preferred.

[0025]As a catalyst used here, for example Alkali metal hydroxide, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate, Imidazole derivatives, such as tertiary amines, such as dimethylbenzylamine, and 2-ethyl-4 methylimidazole, quarternary ammonium salt, such as tetramethyl ammoniumchloride, and ethyltriphenylphosphonium -- Io -- phosphines, such as phosphonium salt, such as DAIDO, and triphenyl phosphine, can be used.

[0026]A mixed amount to halogenation epoxy resin system fire retardant (A) of a release agent (B) used for this invention has a preferred range which will be 1 to 10 % of the weight especially at a point of excelling in a release effect and a fire-resistant effect, although it may mix at an arbitrary rate.

[0027]Although an alloy of polyamide system resin, such as Nylon 66, polycarbonate system resin, polyphenylene oxide system resin, polycarbonate system resin, and polyester system resin, an alloy of polycarbonate system resin and polyamide system resin, etc. are mentioned, A polymer alloy which contains HIPS resin, ABS plastics, polyester system resin, and ABS plastics as one ingredient also in styrene resin from a point which becomes excel in compatibility with flame retardant composition (I), and much more remarkable [a shock-proof improved effect] is

preferred.

[0028] Although loadings in particular of flame retardant composition (I) of this invention to these thermoplastics (II) are not restricted, they are usually one to 50 weight section to thermoplastics (II) 100 weight section, and its five to 30 weight section is preferred at a point that a fire-resistant effect and a release effect are high also about inside.

[0029] Methods of blending each above-mentioned ingredient include a method of carrying out melt kneading with an extrusion machine, a kneader, a hot calender roll, a Banbury mixer, etc., after carrying out preliminary mixing, for example with mixers, such as a Henschel mixer and a tumbler mixer.

[0030] In order to raise the flameproofing effect to a fire-resistant thermoplastic resin composition of this invention further, it is preferred to add fire-resistant auxiliary agent (III). As fire-resistant auxiliary agent (III), for example Antimonous oxide, antimony tetroxide, Tin series compounds, such as antimony system compounds, such as antimony pentoxide, tin oxide, and tin hydroxide, Molybdenum system compounds, such as oxidation molybdenum and molybdenum acid ammonium, Silicon system compounds, such as boron system compounds, such as zirconium system compounds, such as zirconium oxide and zirconium hydroxide, zinc borate, and barium metaboric acid, a silicone oil, a silane coupling agent, and the amount silicon of polymers, chlorinated polyethylene, etc. are mentioned.

[0031] Loadings of these fire retardancy auxiliary agent (III) are usually 0.2 to 25 weight section to thermoplastics (II) 100 weight section, and its one to 15 weight section is preferred at a point with few physical-properties falls also about inside, such as fire retardancy and shock resistance.

[0032] To a fire-resistant thermoplastic resin composition which blended thermoplastics (II) and flame retardant composition (I) of this invention. Furthermore, other chlorine-based fire retardant, brominated flame retardants, and a phosphorus series flame retardant can be further blended for reinforcing members, such as an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a release agent, lubricant, colorant, a plasticizer, a bulking agent, a foaming agent, a thermostabilizer, glass fiber, carbon fiber, and an aramid fiber, etc. if needed.

[0033] A flame retardant composition of this invention is applicable not only to the above-mentioned thermoplastics but thermosetting resin, such as an epoxy resin, phenol resin, and polyurethane resin.

[0034]

[Example] Next, as for this invention, these ranges are not limited, although a reference example, an example, and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely. Each of parts in an example and % is weight references.

[0035] Diglycidyl ether of reference example 1 tetrabromobisphenol A [EPICLON152 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc., weight per epoxy equivalent 360 g/eq, 48% of bromine content] 720.0 g, the tetrabromobisphenol A (it abbreviates to TBA hereafter) 150.0g and 2, 4, 6-tribromophenol. (It abbreviates to TBP hereafter) After carrying out heat melting of the contents after it puts 450.0 g into the 1-l. separable flask to which the thermometer and the agitator were attached and nitrogen gas replaces an inside, and adding the 10% solution 1.3g of sodium hydroxide at 100 **, it was made to react at 150-180 ** for 12 hours. After the reaction, it flowed into stainless steel bread, the resultant was pulverized after cooling, and the powder of light yellow halogenation epoxy resin system fire retardant was obtained.

[0036] This fire retardant was a thing of epoxy group content 0.05×10^{-3} eq/g, 116 ** of softening temperatures, 57% of bromine content, and the average degree of polymerization 1. Let this be fire retardant (A-1).

[0037] The amount of 223.2 g and the 10% solution used of sodium hydroxide was changed into 0.3 g for the amount of reference example 2TBA used, respectively, and the powder of halogenation epoxy resin system fire retardant was obtained like the reference example 1 except having omitted use of TBP.

[0038] This fire retardant was a thing of epoxy group content 1.22×10^{-3} eq/g, 116 ** of softening temperatures, 51% of bromine content, and the average degree of polymerization 1.6. Let this be fire retardant (A-1).

[0039]Change the amount of 506.0 g and the 10% solution used of sodium hydroxide into 0.6 g, respectively, and the amount of reference example 3TBA used. The powder of halogenation epoxy resin system fire retardant was obtained like the reference example 1 except having changed the temperature setting after omitting use of TBP and also adding sodium hydroxide solution into 150–230 **.

[0040]This fire retardant was a thing of epoxy group content 0.11×10^{-3} eq/g, 205 ** of softening temperatures, 52% of bromine content, and the average degree of polymerization 30. Let this be fire retardant (A-3).

[0041]The powder of the flame retardant composition which consists of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and calcium stearate was obtained like the reference example 1 except having changed the amount of reference example 4TBP used into 419.0 g, and also having used the calcium stearate 26.0g.

[0042]This flame retardant composition was 2.0% of calcium stearate content, epoxy group content 0.11×10^{-3} eq/g, 118 ** of softening temperatures, and a thing of 56% of bromine content. Let this flame retardant composition be fire retardant (I-1).

[0043]The amount of reference example 5TBP used was changed into 374.0 g, and also the powder of the flame retardant composition which consists calcium stearate of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and calcium stearate like the reference example 1 except having used 66.0 g was obtained.

[0044]This flame retardant composition was 5.0% of calcium stearate content, epoxy group content 0.24×10^{-3} eq/g, 103 ** of softening temperatures, and a thing of 54% of bromine content. Let this flame retardant composition be fire retardant (I-2).

[0045]The amount of reference example 6TBP used was changed into 368.0 g, and also the powder of the flame retardant composition which consists ethylene screw octadecanamide of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and ethylene screw octadecanamide like the reference example 1 except having used 65.5 g was obtained.

[0046]This flame retardant composition was 5.0% of ethylene screw octadecanamide content, epoxy group content 0.22×10^{-3} eq/g, 104 ** of softening temperatures, and a thing of 54% of bromine content. Let this flame retardant composition be fire retardant (I-3).

[0047]The amount of reference example 7TBP used was changed into 329.0 g, and also the powder of the flame retardant composition which consists polyethylene wax of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and polyethylene wax like the reference example 1 except having used 63.0 g was obtained.

[0048]This flame retardant composition was 5.0% of polyethylene wax content, epoxy group content 0.28×10^{-3} eq/g, 100 ** of softening temperatures, and a thing of 53% of bromine content. Let this flame retardant composition be fire retardant (I-4).

[0049]The amount of reference example 8TBP used was changed into 374.0 g, and also the powder of the flame retardant composition which consists mineral oil of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and mineral oil like the reference example 1 except having used 66.0 g was obtained.

[0050]This flame retardant composition was 5.0% of mineral oil content, epoxy group content 0.20×10^{-3} eq/g, 99 ** of softening temperatures, and a thing of 54% of bromine content. Let this flame retardant composition be fire retardant (I-5).

[0051]Change the amount of 223.2 g and the 10% solution used of sodium hydroxide into 0.3 g, respectively, and the amount of reference example 9TBA used. The powder of the flame retardant composition which consists of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1.6) and calcium stearate was obtained like the reference example 1 except having used 49.6 g for calcium stearate, and having omitted use of TBP.

[0052]This flame retardant composition was 5.0% of calcium stearate content, epoxy group content 1.11×10^{-3} eq/g, 104 ** of softening temperatures, and a thing of 48% of bromine content. Let this flame retardant composition be fire retardant (I-6).

[0053]Change the amount of 506.0 g and the 10% solution used of sodium hydroxide into 0.6 g for the amount of reference example 10TBA used, respectively, and also use 25.0 g and calcium stearate. The powder of the flame retardant composition which consists of halogenation epoxy

resin system fire retardant (average degree of polymerization 30) and calcium stearate was obtained like the reference example 1 except having changed the temperature setting after omitting use of TBP and adding sodium hydroxide solution into 150–230 **.

[0054]This flame retardant composition was 2.0% of calcium stearate content, epoxy group content 0.11×10^{-3} eq/g, 200 ** of softening temperatures, and a thing of 51% of bromine content. Let this flame retardant composition be fire retardant (I-7).

[0055]reference example 11 1320.0 g fire retardant (A-1) — 27.0 g calcium stearate — in addition, melting mixing was performed at 150 ** for 1 hour. After mixing, it flowed into stainless steel bread, contents were ground after cooling, and the powder of the flame retardant composition which consists of light yellow halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and calcium stearate was obtained.

[0056]This flame retardant composition is 2.0% of calcium stearate content, 112 ** of softening temperatures, and a thing of 56% of bromine content. Let this be fire retardant (i-1).

The powder of the flame retardant composition which consists of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and calcium stearate was obtained like the reference example 11 except having changed the amount of the reference example 12 calcium stearate used into 69.5 g.

[0057]This flame retardant composition is 5.0% of calcium stearate content, 102 ** of softening temperatures, and a thing of 54% of bromine content. Let this be fire retardant (i-2).

The powder of the flame retardant composition which consists of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1) and stearic acid screw ECHIRE amide was obtained like the reference example 11 except having used 69.5 g of stearic acid screw ECHIRE amide instead of the reference example 13 calcium stearate 27.0g.

[0058]This flame retardant composition is 5.0% of stearic acid screw ECHIRE amide content, 101 ** of softening temperatures, and a thing of 54% of bromine content. Let this be fire retardant (i-3).

Instead of reference example 14 1320.0 g fire retardant (A-1) and 27.0 g calcium stearate, it is made to be the same as that of the reference example 11 except having used 943.2 g fire retardant (A-2) and 49.7 g calcium stearate, The powder of the flame retardant composition which consists of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 1.6) and calcium stearate was obtained.

[0059]This flame retardant composition is 5.0% of calcium stearate content, 104 ** of softening temperatures, and a thing of 48% of bromine content. Let this be fire retardant (i-4).

Instead of reference example 15 1320.0 g fire retardant (A-1) and 27.0 g calcium stearate, it is made to be the same as that of the reference example 11 except having used 1226.0 g fire retardant (A-3) and 25.0 g calcium stearate, The powder of the flame retardant composition which consists of halogenation epoxy resin system fire retardant (average degree of polymerization 30) and calcium stearate was obtained.

[0060]This flame retardant composition is 2.0% of calcium stearate content, 201 ** of softening temperatures, and a thing of 51% of bromine content. Let this be fire retardant (i-5).

Examples 1–18 and the comparative example 1 – 9 each ingredient were blended by the presentation shown in Table 1 – 5, and after carrying out preliminary mixing by a tumbler mixer, it pelletized with the 30 mmphi twin screw extruder. Subsequently, the mold-release characteristic examination was done as follows. A result is shown in Table 1 – 5.

[0061]Mold-release-characteristic examination: The core box which embedded the pressure

sensor (FT444DH-22M made from Dynisco) inside (vertical x horizontal x height = 89x138x37 mm) Thickness = The often dry pellet is supplied to the 8 unciæ injection molding machine furnished with a 2.3-mm metallic mold from Popper, A pressure when perform injection molding at 230 **, a mold opening is carried out after cooling mold goods within a metallic mold, the ejector rod of a making machine moves forward and an ejector plate is extruded is detected with a pressure sensor, The pressure value (kg/cm^2) of the pressure sensor at this time estimated the mold-release characteristic in accordance with the following standards.

[0062]O : Below 50 kg/cm^2 O : 51-100 kg/cm^2 ** : 101-150 kg/cm^2 ** : 151-300 kg/cm^2 x : 301-500 kg/cm^2 xx: More than 501 kg/cm^2 [0063]The case of HIPS, and in the case of ABS plastics, the case of the polymer alloy of 220-230 **, ABS plastics, and polycarbonate, and in the case of PBT resin, the cylinder preset temperature of the extrusion machine and the injection molding machine carried out at 240-250 **.

[0064]"HIPS" among front rubber denaturation styrene resin by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. "GH-9650", "ABS" the ABS plastics by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. "JSRABS15", "ABS/PC" shows the polymer alloy "JSREKUSEROICB40" of the ABS plastics by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., and polycarbonate resin, "PBT" shows PBT resin made from GEP "Valox 310", and "antimonous oxide" shows the NIHON SEIKO CO., LTD. make "ATOX-F."

[0065]The comparative example 10 - 11 each ingredient were blended by the presentation shown in Table 5, and after mixing by a tumbler mixer, it pelletized with the 30 mmphi twin screw extruder. Subsequently, the mold-release characteristic examination was done like Example 1. A result is shown in Table 5.

[0066]

[Table 1]

表1

項 目	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
HIPS (部)	—	—	—	100	—	—
ABS (部)	100	100	100	—	—	—
ABS/PC (部)	—	—	—	—	100	—
PBT (部)	—	—	—	—	—	100
難燃剤 (I-1) (部)	20	—	—	—	—	—
難燃剤 (I-2) (部)	—	10	20	20	20	18
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙

[0067]

[Table 2]

表2

項 目	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
ABS (部)	100	100	100	100	100	100
ABS/PC (部)	20	—	—	—	—	—
PBT (部)	—	20	—	—	—	—
難燃剤 (I-3) (部)	—	—	20	—	—	—
難燃剤 (I-4) (部)	—	—	—	27	—	—
難燃剤 (I-5) (部)	—	—	—	—	24	—
難燃剤 (I-1) (部)	—	—	—	—	—	20
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	◎	◎	◎	◎	◎	□

[0068]

[Table 3]

表3

項 目	実 施 例					
	13	14	15	16	17	18
ABS (部)	100	—	—	100	100	100
ABS/PC (部)	—	100	—	—	—	—
PBT (部)	—	—	100	—	—	—
難燃剤 (i-2) (部)	20	20	18	—	—	—
難燃剤 (i-3) (部)	—	—	—	20	—	—
難燃剤 (i-4) (部)	—	—	—	—	27	—
難燃剤 (i-5) (部)	—	—	—	—	—	24
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	○	○	○	○	○	□

[0069]

[Table 4]

表4

項 目	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
HIPS (部)	—	—	100	—	—	—
ABS (部)	100	100	—	—	—	100
ABS/PC (部)	—	—	—	100	—	—
PBT (部)	—	—	—	—	100	—
難燃剤 (A-1) (部)	10	20	20	20	18	—
難燃剤 (A-2) (部)	—	—	—	—	—	24
三酸化アンチモン(部)	7	7	7	7	7	7
離 型 性	×	×	×	×	×	×

[0070]
[Table 5]

表5

項 目	比 較 例				
	7	8	9	10	11
ABS (部)	100	—	—	100	100
ABS/PC (部)	—	100	—	—	—
PBT (部)	—	—	100	—	—
難燃剤 (A-3) (部)	24	24	24	24	24
ステアリン酸カルシウム(部)	—	—	—	1	—
ポリエチレンスチレン酸アミド (部)	—	—	—	—	1
三酸化アンチモン (部)	7	7	7	7	7
離 型 性	××	××	××	×	×

[0071]

[Effect of the Invention] Since the fire-resistant thermoplastic resin composition which blended the flame retardant composition of this invention is excellent in the mold-release characteristic from the metallic mold of mold goods, the mold goods which have good appearance are obtained. Since shortening of the cycle time by easy adhesion can be performed and the productivity in a fabricating operation can be improved, it is especially useful as materials, such as an electron and an electrical part, and a car.

[Translation done.]

